

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/055937 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 5/18, 7/00, B29C 61/02 // C08L 101:00, 67:00, 25:04, B29K 67:00, 25:00, B29L 7:00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13577
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-397774 2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP
特願 2002-104210 2002 年 4 月 5 日 (05.04.2002) JP
特願 2002-143484 2002 年 5 月 17 日 (17.05.2002) JP
特願 2002-177565 2002 年 6 月 18 日 (18.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早川 聡 (HAYAKAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 多保田 規 (TABOTA, Norimi) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP). 永野 ▲ 熙▼ (NAGANO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒484-8508 愛知県 犬山市 大字木津前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: A heat-shrinkable resin film which has a heat shrinkage in the maximum shrinkage direction of 20% or higher when a 10 cm by 10 cm square sample cut out thereof is immersed in 85°C water for 10 seconds, pulled out, subsequently immersed in 25°C water for 10 seconds, and then pulled out, characterized in that the content of nitrogen atoms in a film surface is 0.1 to 3.0% and the film surface has a wet tension of 36 mN/m or higher; and a film roll obtained by winding up the heat-shrinkable resin film, characterized in that when the rolled film is sampled at a first sampling part located up to 2 m apart from the end of the rolled film and at other sampling parts located after the first sampling part at intervals of about 100 m and the average nitrogen content of each sample is calculated, then the nitrogen content of each sample is within the ±0.8% range based on that average nitrogen content.

(57) 要約:

フィルムを 10 cm × 10 cm の正形状に切り出した試料を 85℃ の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃ の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が 20% 以上である熱収縮性樹脂フィルムであつて、フィルム表面の窒素原子含有量が 0.1% 以上 3.0% 以下かつ、フィルム表面の濡れ張力が 36 mN/m 以上であることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルム、および、該熱収縮性樹脂フィルムを巻き取つてなるフィルムロールであつて、フィルムの巻き終わりから 2 m 以内に 1 番目の試料切り出し部を設けると共に、1 番目の試料切り出し部から約 100 m 毎に試料切り出し部を設け、切り出された各試料の平均窒素原子含有量を算出したときに、全ての試料の窒素原子含有量が上記平均窒素含有量 ± 0.8% 以内の範囲であることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムロール。

WO 03/055937 A1



(74) 代理人: 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市 中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号
I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR).

明 細 書

熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法

5 技術分野

本発明は、印刷時のインク密着性に優れ、かつアルカリ水溶液で脱離するタイプのインクに対して優れた脱離性を有し、かつフィルムをラベル状とする際のラベルカット後の開口性に優れた熱収縮性フィルムおよび熱収縮性フィルムロール内での表面特性の変動により発生する後加工でのインク密着性不良、アルカリ水溶液での脱離性不良、ラベルカット後の開口性不良の発生が極めて少ない熱収縮性フィルムロールとその製造方法に関するものである。

背景技術

従来、熱収縮性樹脂フィルムは加熱により収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル等の用途に広く用いられている。なかでも、塩化ビニル系樹脂やポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等からなる延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている。

これらの熱収縮性フィルムは、製造後、各種図柄の印刷工程を経て、印刷終了後は、必要に応じて、最終製品に用いられるラベル等のサイズに合わせてスリット加工され、さらに溶剤接着等の手段によりフィルムの左右端部を重ね合わせてシールしてチューブ状体にされ、チューブ状体のものを裁断して、ラベル、袋等の形態に加工される。そして、ラベルや袋状のものを開口させつつ容器に装着し、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアー等のにのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。

ところで、前述の工程のうち、印刷工程においてインクのフィルムに対する密着性が悪いとインクの脱落、剥がれ等が発生して商品としての価値を損なうもの

となる。特に、近年ではPETボトル用ラベル等においてリサイクルを目的とした、アルカリ水溶液中で脱離するタイプのインキや環境に悪影響を及ぼす有機溶剤を削減あるいは使用しない水性タイプのインキ等が開発されているが、これらのインキは所定の目的とする各々の性状を達成する為に、インキのフィルムに対する密着性等の性能が従来タイプのものよりも低下している場合がある。これらの様々なインキに対して優れた密着性を有し、かつアルカリ水溶液中で良好な脱離性を発現でき、かつ前述のフィルムをラベル状とする際のラベルカット後の開口性に優れた熱収縮性フィルムが望まれていた。

前述の様々なタイプのインキ密着性を向上させる為には、例えばフィルム表面に通常の空気雰囲気下でのコロナ処理等の表面処理を施してフィルム表面の濡れ張力を高くする方法が考えられるが、これらの表面処理によってフィルム表面の濡れ張力を高めるとラベルカットした際にカット部分でフィルムが融着、ブロッキングを起こしてラベル装着時に開口不良を発生する問題が発生し、テトラヒドロフランや1, 3-ジオキソランによって溶剤接着してチューブ状にする際にフィルムの耐溶剤性が低下して、溶剤接着部分が平面性を失い、いわゆるワカメ状になったり、チューブの溶剤接着部分が他のフィルム部分とブロッキングを発生する問題があった。

発明の開示

本発明は、上記のような様々なタイプのインキに対する優れた密着性を有し、かつアルカリ脱離タイプのインキに対してアルカリ脱離性に優れ、かつラベルカット後のラベルの開口性に優れた熱収縮性フィルムおよびフィルムロール全長にわたって様々なタイプのインキに対する優れた密着性を有し、かつアルカリ脱離タイプのインキに対してアルカリ脱離性に優れ、かつラベルカット後のラベルの開口性に優れた熱収縮性フィルムロールおよびその製造方法を提供することを課題とするものである。

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、フィルムを10cm×10cmの正方形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が20%以上

で熱収縮性樹脂フィルムであって、フィルムの少なくとも片面の表面に窒素原子を含有し、そのフィルム表面の窒素原子含有量が0.1%以上3.0%以下、かつ、フィルム表面の濡れ張力が36mN/m以上であることを特徴とする。

上記特性を有するフィルムは低温から高温までの幅広い温度域において、容器
5 のラベルに使用される熱収縮性フィルムに使用したとき、優れた収縮仕上がり性を有し、収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また、美しい光沢感や透明性を得ることができる。

上記の特性を有する熱可塑性樹脂フィルムは様々なタイプのインクに対する印刷加工性、密着性等の印刷適性に優れ、かつアルカリ脱離タイプのインクに対し
10 てはアルカリ脱離性に優れ、かつラベルカット後の開口性においてもカット部分の融着やブロッキングが発生せずラベル装着での加工性に優れている。

さらに本発明においては、窒素原子を含有する上記の表面特性を有する熱収縮性フィルムは、特に、ラベルのリサイクルを目的とした、アルカリ溶液中で脱離性を持つタイプのインクに対するアルカリ脱離性と密着性において優れた適性を
15 有する。

上記本発明の表面特性を有する熱可塑性樹脂フィルムを得るための好ましい製造方法としては、熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面の表面に窒素雰囲気下でコロナ処理またはプラズマ処理を施すことが好ましい実施様態である。

本発明の熱収縮性フィルムロールは、熱収縮性フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性フィルムロールは、10cm×10cmの
20 正形状に切り出した試料を85℃の水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が20%以上であり、フィルムの少なくとも片面表面の窒素原子含有量が0.1%以上4.0%以下であり、フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、フィルムの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、
25 1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、切り出された各試料の平均窒素含有量を算出したときに、全ての試料の窒素原子含有量を算出したときに、全ての試料の窒素原子含有量が上記平均含有量±0.5%の範囲内である。

上記の特性を有する熱収縮性フィルムロールは様々なタイプのインクに対する印刷加工性、密着性等の印刷適性に優れ、かつアルカリ脱離タイプのインクに対してはアルカリ脱離性に優れ、かつラベルカット後の開口性においてもカット部分の融着やブロッキングが発生せずラベル装着での加工性に優れているのみならず、しかもフィルムロール内でそれらの特性のバラツキを低減化できるので、印刷工程、ラベルカットおよびラベル装着の工程、アルカリ脱離の工程での加工安定性において非常に優れているので各工程での不良率を低減化することができる。特に、ラベルのリサイクル性を目的とした、アルカリ溶液中で脱離性を持つタイプのインクに対するアルカリ脱離性と密着性において優れた適性を有する。

さらに本発明においては、前記熱可塑樹脂フィルムはフィルム強度、環境特性等の点で、ポリエステル系フィルムまたはポリスチレン系フィルムであることが好ましい。

上記本発明の熱収縮性フィルムロールを得るための好ましい製造方法は、フィルムの少なくとも片面の表面を窒素雰囲気下でコロナ処理またはプラズマ処理を施すことであり、より好ましくは、前記窒素雰囲気下のコロナ処理またはプラズマ処理時の窒素雰囲気中の酸素濃度が1000ppm以下かつ酸素濃度の変動幅が平均酸素濃度 ± 200 ppmの範囲内であることである。

窒素雰囲気下でのコロナ処理やプラズマ処理を常法にて行い、得られたフィルムロールを前述の後加工工程で加工すると、窒素雰囲気下でのコロナ処理やプラズマ処理を行う工程の変動に従って、インク密着性不良、アルカリ水溶液中でのインク脱離性不良、ラベルカット後のラベル開口性不良が発生する。

さらに、熱収縮性フィルムロールが、幅200mm以上、長さ300m以上である場合も、本発明を適用しないと、熱収縮性フィルムの表面特性変動が起こりやすく、本発明を適用する意義がある。また、上記幅および長さを有するフィルムは、前述の印刷工程から最終製品までの加工適性およびハンドリング性において優れ、また、アルカリ脱離性インクを用いた場合、PETボトルのリサイクル工程でのアルカリ脱離性不良を低減することができる為、本発明の好ましい実施形態である。

本発明の熱収縮性樹脂フィルムは、フィルムの少なくとも片側表面の窒素原子

含有量が0.2%以上5.0%以下であり、かつ85℃の1.5%NaOH水溶液中15分間に浸漬後の窒素原子含有量の低下率が50%以上であることが好ましい。

5 本発明の熱収縮性フィルムは、フィルムの同一面同士を75℃でヒートシール後の剥離強度がフィルムの両面と共に5N/15mm巾以下であることが好ましい。

本発明の熱収縮性フィルムは、フィルムの少なくとも片面の3次元表面粗さ $S_{\Delta a}$ （3次元平均傾斜勾配）が0.01以上0.04以下の範囲であり、かつ実質的に表面の突起高さが1.89 μm 以上の突起がないことが好ましい。

10 本発明の熱収縮性フィルムは、フィルムの少なくとも片面の濡れ張力が45mN/m以上、かつフィルムの少なくとも片側表面の表面固有抵抗値が $1 \times 10^{13} (\Omega \cdot \text{cm})$ であることが好ましい。

発明を実施するための形態

15 本発明においては、熱可塑性樹脂フィルムは、塩化ビニル系樹脂やポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等いずれの素材を用いてもよいが、熱収縮工程において、低温から高温までの幅広い温度域において優れた収縮仕上がり性を有し、特に比較的低温域においても収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができることから、ポリエステル系樹脂またはポリスチレン系樹脂より構成されたフィルムであることが好ましい。本発明においては、ポリエステル系樹脂およびポリスチレン系樹脂のい

20 ずれにおいてもフィルム表面の適正な窒素含有量と濡れ張力の適正な範囲は同一である。

25 ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体、脂肪族ジカルボン酸の1種以上を用い、多価アルコール成分と重縮合した公知の（共重合）ポリエステルを用いることができる。芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1,4-もしくは-2,6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。またこれらのエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジ

アリールエステル等の誘導体が挙げられる。また脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられる。また、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。

多価アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ダイマージオール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等のアルキレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。また、多価アルコールではないが、 ϵ -カプロラクトンも使用可能である。

ポリエステル系熱収縮性フィルムを構成するポリエステル原料は、単独でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。単独の場合は、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエチレンテレフタレート以外のホモポリエステルが好ましい。ポリエチレンテレフタレート単独では、熱収縮性が発現しないからである。

熱収縮特性の点からは、T_gの異なる2種以上のポリエステルをブレンドして使用することが好ましい。ポリエチレンテレフタレートと共重合ポリエステル（2種以上であってもよい）を混合して使用することが好ましいが、共重合ポリエステル同士の組み合わせであってもよい。また、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレート同士を組み合わせたり、これらと他の共重合ポリエステルの組み合わせを用いることもできる。最も熱収縮特性的に好ましいのは、ポリエチレンテレフタレートと、ポリブチレンテレフタレート、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとの混合ジオール成分とテレフタル酸とからなる共重合ポリエステルとの3種類の

ブレンドタイプである。2種以上のポリエステルを併用する場合は、前記したように、それぞれのポリマーのチップをホッパ内でブレンドすることが、生産効率の点からは好ましい。

5 ポリエステルは常法により熔融重合することによって製造できるが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法等が挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリ
10 エステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.3～1.3 dl/gのものが好ましい。

 ポリエステルには、着色やゲル発生等の不都合を起こさないようにするため、酸化アンチモン、酸化ゲルモニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のMg塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等のCa
15 塩、酢酸マンガン、塩化マンガン等のMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のZn塩、塩化コバルト、酢酸コバルト等のCo塩を、ポリエステルに対して、各々金属イオンとして300 ppm以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体をリン(P)換算で200
20 ppm以下、添加してもよい。

 上記重合触媒以外の金属イオンの総量がポリエステルに対し300 ppm、またP量が200 ppmを超えるとポリマーの着色が顕著になるのみならず、ポリ
25 マーの耐熱性や耐加水分解性が著しく低下するため好ましくない。

 このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総P量(P)と総金属イオン量(M)とのモル原子比(P/M)は、0.4～1.0であることが好ましい。モル原子比(P/M)が0.4未満または1.0を超える場合には、フィルムが着色したり、フィルム中に粗大粒子が混入することがあるため好ましくない。
30

 上記金属イオンおよびリン酸およびその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には、金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

 また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウム等の

微粒子を添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。

ポリスチレン系熱収縮フィルムは、ポリスチレン系ポリマーから得ることができる。ポリスチレン系ポリマーとは、スチレン；p-、m-またはo-メチルスチレン、2, 5-, 3, 4-または3, 5-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン等のアルキルスチレン；p-、m-またはo-クロロスチレン、p-、m-またはo-ブロモスチレン、p-、m-またはo-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン；p-、m-またはo-クロロメチルスチレン等のハロゲン置換アルキレンスチレン；p-、m-またはo-メトキシスチレン、p-、m-またはo-エトキシスチレン等のアルコキシスチレン；p-、m-またはo-カルボキシメチルスチレン等のカルボキシアリルスチレン；p-ビニルベンジルプロピルエーテル等のアルキルエーテルスチレン；p-トリメチルシリルスチレン等のアルキルシリルスチレン；ビニルベンジルジメトキシホスファイド等のスチレン系モノマーを1種または2種以上用いて、公知のラジカル重合等で得られるポリマーである。

スチレン系ポリマーはシンジオタクチック構造のものとアタクチックポリマーとを混合して使用することもできる。スチレン系ポリマーの分子量としては、重量平均分子量（Mw）で10000以上が好ましく、50000以上がより好ましい。Mwが1万未満では、強伸度特性や耐熱性に優れたフィルムが得られない。

これらのスチレン系ポリマーに、熱可塑性樹脂またはゴムをブレンドすることにより、良好な特性が得られる。熱可塑性樹脂としては、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂；前記した各種ポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン46、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン類が好ましいものとして挙げられる。

ゴム成分としては、スチレン系モノマーを構成成分として含むゴム類が好ましく、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SBS）、SBSのブタジエン部分を一部または全部水素化（以下、水添化物）したもの、スチレン-イソプレンブロック共重合体（SIS）、SIS水添化物、（メタ）アクリル酸メチル-ブ

タジエンスチレン共重合体、アクリロニトリル（メタ）アクリル酸アルキルエステル-ブタジエンスチレン共重合体等が挙げられる。これらは、スチレンユニットを有しているため、スチレン系ポリマーに対する分散性が良好であり、物性改良効果大きい。

5 また、ゴムのミクロドメインを形成させてもよく、この場合に利用できるゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、ポリエーテル-エステルゴム、ポリエステル-エステルゴム等が利用可能である。ポリエステルの場合と同様、公知の添加剤を添加してもよい。

10 本願発明の熱可塑性樹脂フィルムは様々なタイプのインクに対する優れた密着性を有し、かつアルカリ脱離タイプのインクに対してアルカリ脱離性に優れ、多様な用途に有用であるが、特に有用であると思われる熱収縮性フィルムを例にとって説明する。

15 本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、10 cm×10 cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が、20%以上である熱収縮性フィルムを巻き取ってなるものであるのが好ましい。フィルムの熱収縮率が20%未満であると、フィルムの熱収縮力が不足して、容器等に被覆収縮させたときに、容器に密着せず、外観不良が発生するため好ましくない。より好ましい熱収縮率は30%以上、さらに好ましくは40%以上である。

20 ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横方向の長さで決められる。また、熱収縮率(%)は、10 cm×10 cmの試料を、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である（以下、この条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を、単に「熱収縮率」と省略する）。

熱収縮率 = $100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$

25 また、本発明の熱可塑性樹脂フィルムは少なくとも片面の表面に窒素原子を含

有し、そのフィルム表面の窒素原子の含有量が0.1%以上3.0%以下である。該フィルム表面の窒素原子の含有量が0.1%未満では本発明の目的とする、様々なタイプのインクに対する密着性が不十分となる。また、該フィルム表面の窒素原子の含有量が3.0%を超える場合には、ラベルカット後の融着、ブロッ

5 キングが発生し、また、フィルムの表面性状の変化による滑性の低下が発生する。本発明での好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.20%以上2.9%以下、さらに好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.30%以上2.8%以下である。

また、本発明においては、熱可塑性樹脂フィルムの窒素原子を含有するフィルム表面の濡れ張力が36 mN/m以上であることが必要である。該フィルム表面の濡れ張力が36 mN/m未満であると、様々なタイプのインクに対する密着性が不十分となる。本発明の好ましい実施様態は該フィルム表面の濡れ張力が37

10 mN/m以上、さらに好ましい実施様態は該フィルム表面の濡れ張力が38 mN/m以上である。また、該フィルム表面の濡れ張力の上限は特に制限されるものではないが、ラベルカット後の融着、ブロッキングの発生やフィルム滑性の点からは58 mN/m以下である。

上記要件を満足する熱可塑性樹脂フィルムを得るための好ましい製造方法を説明する。従来から、熱収縮性フィルムのみならず、フィルムの製膜時あるいは製膜後に、フィルム表面の片面あるいは両面に空気雰囲気下でコロナ処理、火炎処

20 理、プラズマ処理、紫外線処理等を実施して様々なインクに対する密着性を向上させることが行われている。中でも工業生産においては空気雰囲気下でのコロナ処理による表面処理が最も広く行われている。熱収縮性フィルムにコロナ処理を行うと他のフィルムと同様に、表面の濡れ張力が増加して前述の様々なタイプのインクに対する密着性が向上する。そして、コロナ処理によってアルカリで脱離

25 するタイプのインクに対するアルカリ脱離性は向上するが、熱収縮性フィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングが発生しやすくなることを本発明者らは見出した。

例えばポリエステルフィルムを例にとると、熱収縮性フィルムはポリエチレンテレフタレートを最多構成モノマー成分として、必要な熱収縮率を得るために、

ポリマーの結晶性を低下させ、非晶化する1, 4-シクロヘキサンジメタノール
やネオペンチルグリコール等のモノマー成分や、ガラス転移温度 (T_g) を低下
させて低温での熱収縮率を発現させるための1, 4-ブタンジオールや1, 3-
5 プロパンジオール等の低 T_g モノマー成分を含有させており、特に前者の非晶
化させる成分の効果によって、フィルム表面処理の無い状態（未処理状態）では
未処理のPETフィルムよりもインクに対する密着性は優れている。

しかしながら、一般のPETフィルムで実施されているエネルギーレベルのコ
ロナ処理を熱収縮性フィルムに施すと、特に前者の非晶化させる成分の効果に
よって、表面が過度に酸化処理されることによって、表面張力が必要以上に増加
10 して前述のフィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングが発生しやす
くなり、また、フィルム表面の滑性がより滑りにくい状態へ変化することにより、
フィルムの加工性が悪化したり、また、例えばフィルムをロール巻きの状態で保
管した際にフィルム同士のブロッキングが発生する悪さを生じるので弱処理での
コロナ処理を施す必要がある。このような弱処理を行う場合には、熱収縮性フ
15 イルムの中でも特に非晶化させる成分の多いものでは通常のPETフィルム用のコ
ロナ処理設備では達成することが難しいために、弱処理用の特殊な電源や電極設
備を新たに導入する必要がある。

このような弱処理でのコロナ処理において、インクに対する密着性を向上させ
ることは可能であるが、実用上必要なインク密着性のレベルまでコロナ処理を行
うと、フィルムをラベルカットする際に融着やブロッキングが発生する問題があ
20 りこの両方の特性を両立することはできない。これらのインク密着性とアルカリ
脱離タイプのインクに対する脱離性を確保し、かつフィルムをラベルカットする
際に融着やブロッキングを発生させないためには、フィルム表面に窒素原子を含
有させることが効果的であることを本発明者らは見出した。フィルム表面に窒素
25 原子を所定の量含有させることによって上記効果を達成することができる。該フ
ィルム表面の窒素原子の含有量が0. 1%未満では本発明の目的とする、様々な
タイプのインクに対する密着性が不十分となる。また、該フィルム表面の窒素原
子の含有量が3. 0%を超える場合には、ラベルカット後の融着、ブロッキング
が発生し、また、フィルムの表面性状の変化による滑性の低下が発生する。本発

明での好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.15%以上2.9%以下、さらに好ましい実施様態は、該フィルム表面の窒素原子含有量が0.2%以上2.8%以下である。なお、本発明でのフィルム表面の窒素原子の形態としては、窒素原子(N)の形態でもよく、また、窒素イオン(N⁺)の形態のいずれでもよい。

5 なお、通常の空気雰囲気下のコロナ処理においてはフィルム表面の濡れ張力を38mN/m程度以上とすると、様々なインクに対する密着性、アルカリ脱離タイプのインクに対する脱離性は得ることができるが、ラベルカット後の融着、ブロッキングが発生する。窒素原子をフィルム表面に含有させることで、フィルム表面の濡れ張力を高め、かつラベルカット後の融着、ブロッキングの発生を抑止
10 することができる。

 また、本発明の熱可塑性樹脂フィルムに対して使用するアルカリ脱離性を有するタイプのインクとは、例えば熱収縮フィルム上にインク層を積層した試料1gを1cm角に切断して100ccのNaOH3%水溶液(90℃)中で3.0分攪拌した後、水洗乾燥しインク除去率が90%以上であるインクを意味する。除去されるのは、インク層がアルカリ性温湯中で主として膨潤または溶解されること
15 による。実用的には弱アルカリ性温湯による洗浄は通常30分前後行われ、その間にインク層が脱落するものであればよい。

 インク層に上記特性を持たせる方法としては特に制約はないが、例えばアルカリ性温湯中で可溶なまたは膨潤性の化合物を通常使用されるインク、例えば顔料
20 または染料からなる着色体、バインダー、揮発性有機溶剤を構成成分とするインクに添加する方法が挙げられる。アルカリ性温湯中で可溶または膨潤性の化合物としては、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、酢酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の無機塩、アスコルビン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の有機酸またはその塩、ポリエチレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド
25 等の高分子ポリエーテル、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸またはそれらの金属塩並びにそれらの共重合体、例えばポリスチレンとポリアクリル酸および／またはポリメタクリル酸等のアクリル系化合物との共重合体等が挙げられる。

 また、上記化合物としては常温で液体のものも挙げられ、具体的には、メチル

アルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのモノエチル、モノプロピル、モノブチルエーテルあるいはモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチルエーテルあるいはモノメチル、モノエチルエステル等、その他、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。中でもインク層中に残存することが必要であることから高沸点であることが好ましく、具体的には沸点が50℃以上のものが好ましく、さらにアルカリ性温湯への可溶性から多価アルコールのモノアルキルエーテルが特に好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂フィルムを得るための好ましい製造方法を説明する。フィルムの少なくとも片面の表面に窒素原子を含有させる方法としては、該フィルム表面を窒素雰囲気下でコロナ処理またはプラズマ処理をする方法が好ましい。窒素雰囲気下でコロナ処理またはプラズマ処理をすることにより、窒素原子は窒素原子(N)の形態か、窒素イオン(N⁺)の形態でフィルム表面に存在する。また、フィルム表面の窒素原子量をコントロールする方法としては、コロナ処理またはプラズマ処理での設備や処理条件を変更することが挙げられる。設備面では例えばコロナ処理設備においては電源の周波数や放電電極の材質、形状、本数、処理ロールの材質、放電電極とフィルム処理面とのギャップ、窒素雰囲気下での窒素ガス濃度が挙げられ、条件面ではフィルム走行速度、雰囲気温度や処理時のロール表面温度等が挙げられる。

例えばコロナ処理において好ましい設備を例示すると、電源の周波数としては、8 KHzから60 KHzの範囲が好ましい。放電電極の材質としては、アルミニウムまたはステンレスが好ましく、放電電極の形状はナイフエッジ状、バー状、またはワイヤー状であることが好ましい。また、放電電極の本数はフィルム表面を均一処理する為に、2本以上であることが好ましい。処理ロールは、コロナ放電を行う場合の対極となるものであるが、少なくとも表面の材質は誘電体である必要がある。誘電体材質としては、シリコンゴム、ハイパロンゴム、EPTゴム

等を用いることが好ましく、少なくとも処理ロール表面を1 mm厚以上の厚さで被覆することが好ましい。また、放電電極とフィルム処理面のギャップは0. 2 mm～5 mm程度の範囲内であることが好ましい。

また、条件面ではフィルムの走行速度（処理速度）は設備能力の範囲内で任意の速度で処理を行うことができる。雰囲気温度は1 5℃から1 2 0℃程度の範囲内で任意の温度を選択することができるが、本発明の熱収縮性フィルムの物性変化を防止する観点からは1 1 0℃以下が好ましく、1 0 0℃以下がさらに好ましい。また、窒素雰囲気中の窒素濃度は、空気を窒素雰囲気に置換した際の雰囲気酸素濃度として、好ましくは2 0 0 0 p p m以下、より好ましくは1 0 0 0 p p m以下、さらに好ましくは7 0 0 p p m以下である。

また、処理ロール表面は温調設備により温度制御することが好ましい。処理ロール表面は3 0℃から7 0℃の範囲内にあることが好ましい。また、必要に応じて処理ロールの前または後に調温ロールを配置することもできる。

本願発明の熱収縮性フィルムロールは、熱収縮性フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性フィルムは、1 0 c m×1 0 c mの正方形形状に切り出した試料を8 5℃の温水中に1 0秒浸漬して引き上げ、次いで2 5℃の水中に1 0秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が2 0 %以上であり、フィルムの少なくとも片面表面の窒素原子含有量が0. 1 %以上4. 0 %以下、濡れ張力が3 6 mN/m以上であり、フィルムの巻き終わりから2 m以内に1 番目の試料切り出し部を設けると共に、1 番目の試料切り出し部から約1 0 0 m毎に試料切り出し部を設け、切り出された各試料の平均窒素原子含有量を算出したときに、全ての試料の窒素原子含有量が上記平均窒素含有量±0. 8 %以内の範囲であることを特徴とする。

本発明の熱収縮性フィルムロールに巻かれているフィルムは、フィルムの巻き終わりから2 m以内に1 番目の試料切り出し部を、また、フィルムの巻き始めから2 m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1 番目の試料切り出し部から約1 0 0 m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ1 0 c m×1 0 c mに切り出された各試料について8 5℃の温水中に1 0秒浸漬したときの熱収縮率を測定し、これらの熱収縮率の平均熱収縮率を算出したときに、全ての試料の上記熱収縮率

が、上記平均熱収縮率の $\pm 5\%$ 以内の範囲でなければならない。なお、「約100m毎」というのは、 $100\text{m} \pm 1\text{m}$ 程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。

上記要件をより詳細に説明する。例えば、長さ498mの熱収縮性フィルムが
5 ロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わりから2m以内までの間で、
最初の試料①（ $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ ）切り取る。なお、正方形の切り取り方向
は、便宜上、フィルムの長手方向に沿う辺と、長手方向と直交する方向に沿う辺
を有するように切り取る（斜めには切り取らない）こととする。続いて、切り取
った部分から100m離れたところで、2番目の試料②を切り取る。同様にして
10 、200m目で3番目の試料③を、300m目で4番目の試料④を、400m目
で5番目の試料⑤を切り取る。ここで、残りは100mよりも短くなるため、6
番目（最終）の試料⑥はフィルムの巻き始めから2m以内のいずれかの部分を切
り取る。フィルムの巻き始めと巻き終わりは、熱収縮特性がばらついている可能
性が高いため、巻き始めから2m以内の試料（最終試料）と、巻き終わりから2
15 m以内の試料（1番目の試料）を、必ずサンプリングするため、このように規定
した。

そして、切り取られた各試料について、表面の窒素原子含有量を測定し、平均
窒素含有量を算出する。平均窒素含有量が $X(\%)$ で、試料①の窒素含有量を $Y_1(\%)$
とすると、 $|X - Y_1|$ （ $X - Y_1$ の絶対値）が $0.8(\%)$ よりも小
20 なく、試料②～⑥についての窒素含有量 $Y_2 \sim Y_6(\%)$ においても同様に、
 $|X - Y_n|$ がいずれも $0.8(\%)$ よりも小さいことが、平均窒素含有量の
 $\pm 0.8\%$ の意味である。換言すれば、 Y_n の最大値 Y_{\max} と X との差と、
最小値 Y_{\min} と X との差のいずれもが $\pm 0.8\%$ 以内であれば、本発明の要
件を満足する。

25 このように1本の熱収縮性フィルムロールのフィルム表面の窒素原子含有量の
変動を小さくすることで、1個、1個のラベル、袋等の表面の窒素原子含有量の
変動が小さくなるため、印刷工程、被覆収縮工程、PETボトルのリサイクル工
程等の各々の工程で不良を低減することができる。表面の窒素原子含有量の変動
率は平均熱収縮率の $\pm 0.7\%$ 以内が好ましく、 $\pm 0.6\%$ 以内がさらに好ま

しい。

本発明の前述の要件を満足し、表面の窒素原子含有量をコントロールするための手法を説明する。フィルム表面の窒素原子含有量の変動する原因の1つとしては、コロナ処理またはプラズマ処理を行う際の雰囲気中の窒素濃度の変動が挙げられる。コロナ処理またはプラズマ処理設備を囲い込み、窒素で内部の空気を置換して、窒素雰囲気としてその内部にフィルムを走行させる際、走行するフィルムの随伴流により、空気が流れこんで窒素雰囲気中の濃度の変動する現象が発生するのでこれを抑制することが好ましい。その方法としては、第1にフィルムと囲い込み装置間のギャップを好ましくは0.4 mm以下、さらに好ましくは0.3 mm以下として、プラスチックフィルムや布で該ギャップを覆って随伴流をカットすることが挙げられる。さらに、囲い込みを2層以上の構造にして外層側で随伴流カットのための窒素を別途供給することも有効な手段である。本発明においてコロナ処理またはプラズマ処理を行う窒素雰囲気中の酸素濃度は、前述のごとく1000 ppm以下、かつ酸素濃度の変動幅が、フィルムフィルム全長にわたって好ましくは平均酸素濃度 ± 200 ppmの範囲内、より好ましくは平均酸素濃度 ± 150 ppm以下の範囲内、さらに好ましくは平均酸素濃度 ± 150 ppmの範囲内である。

本発明の熱収縮性樹脂フィルムのアルカリ浸漬処理後のフィルム表面の窒素原子含有量の低下率を50%以上とすることは、アルカリ脱離タイプのインキ自体のアルカリ脱離作用に加えて、フィルム側表面の窒素原子が脱離する作用を示し、両者の作用によりインクのアルカリ脱離作用をより高めるものである。85℃の1.5% NaOH水溶液中に15分間浸漬後の窒素原子含有量の低下率を50%以上、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは65%以上である。

また、本発明の熱収縮性フィルムはフィルムの同一面同士を75℃でヒートシール後の剥離強度がフィルムの両面ともに5 N/15 mm巾以下であることが好ましい。該フィルム表面同士の75℃でヒートシール後の剥離強度が5 N/15 mm巾を超えると、特に、高速Sラベルカット後の融着、ブロッキングが発生する。本発明での好ましい実施様態は、該フィルム表面同士の75℃でヒートシール後の剥離強度が4.5 N/15 mm巾以下、さらに好ましい実施様態は、該フ

フィルム表面同士の75℃でヒートシール後の剥離強度が4 N/15 mm巾以下である。

さらに本発明の熱収縮性フィルムは、フィルムの同一面同士を85℃でヒートシール後の剥離強度がフィルムの両面ともに7 N/15 mm巾以下であることが好ましい。さらに好ましくは、フィルムの同一面同士を85℃でヒートシール後の剥離強度がフィルムの両面ともに6 N/15 mm巾以下、特に好ましくはフィルムの同一面同士を85℃でヒートシール後の剥離強度がフィルムの両面ともに5 N/15 mm巾以下である。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、少なくとも片面の3次元表面粗さ $S\Delta a$ （3次元平均傾斜勾配）が、0.01以上0.04以下の範囲であり、かつ実質的に表面の突起高さが1.89 μm 以上の突起がないことにより、特に高速での製膜性・加工性に優れ、長尺フィルムで巻き取ることができる。 $S\Delta a$ が0.01未満では高速での製膜性・加工性が不良となり、また、長尺でフィルムを巻き取ることが困難となる。また、 $S\Delta a$ が0.04を超えるとフィルムの透明性が損なわれ、また、耐削れ性が不良となる。さらに、本発明のフィルムロールにおいて、実質的に表面の突起高さが1.89 μm 以上の突起高さがなくことが好ましい。1.89 μm 以上の突起があると透明性が不良になるだけでなく、耐削れ性不良のため発生した白粉や突起自身が原因となる印刷抜けが発生する。前記の3次元粗さ $S\Delta a$ および突起高さを所定の範囲にすることにより高速での製膜性、加工性、ハンドリング性が良好となるが、フィルムのヘイズを12以下とすることによりさらに好ましいものとなる。

特に、ポリエステル系樹脂を使用する場合について、上記突起を形成する方法を説明する。滑剤として無機粒子、有機塩粒子や架橋高分子粒子を添加することができる。無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム等が挙げられる。

特に、良好なハンドリング性を得た上に更にヘイズの低いフィルムを得るためには無機粒子としては1次粒子が凝集してできた凝集体のシリカ粒子が好ましい。

有機塩粒子としては、蔞酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。

架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いてもよい。

上記滑剤の添加方法としては、フィルム原料として使用するポリエステルの重合工程中で該滑剤を分散する方法、または重合後のポリエステルを再度熔融させて添加する方法等が挙げられる。フィルムロール中に均一に該滑剤を分散させるためには、前述のいずれかの方法でポリエステル中に滑剤を分散させたあと、滑剤を分散させたポリマーチップの形状を合わせて前記ホッパー内での原料偏析の現象を抑止することが好ましい。ポリエステルを例にとると、重合後に熔融状態で重合装置よりストランド状で取り出され、直ちに水冷された後ストランドカッターでカットされたポリエステルのチップは底面を楕円形とする円筒状の形状となるが、楕円状底面の長径、短径および円筒状の高さのそれぞれの平均サイズが、最も使用比率の高い原料種のチップサイズ $\pm 20\%$ 以内の範囲である異種の原料チップをもちいることが好ましく、前記サイズが $\pm 15\%$ 以内の範囲内であることがより好ましい。

前記の3次元表面粗さ $S\Delta a$ および突起高さは、前述の滑剤粒子およびフィルムの製膜条件によって調整される。滑剤粒子の種類および添加量は3次元表面粗さ $S\Delta a$ および突起高さが所定の範囲内に入るならば特に限定されるものではないが、滑剤の平均粒径は $0.01\mu m$ 以上 $4\mu m$ 以下、特に $0.05\mu m$ 以上 $3\mu m$ 以下が好ましく、添加量としては滑剤を 0.02 重量%以上 0.5 重量%以下、特に $0.03\mu m$ 以上 0.4 重量%以下である。

滑剤の粒径が $0.01\mu m$ 未満では3次元粗さ $S\Delta a$ を 0.01 以上にすることが難しく、 $4\mu m$ より大きいと実質的に突起高さ $1.89\mu m$ 以上の突起を無くすることが困難となる。また添加量は 0.02 重量%未満では3次元粗さ $S\Delta a$ を 0.01 以上にすることが難しく、 0.5 重量%より大きいと3次元表面粗さ $S\Delta a$ を 0.04 以下にすることが困難となる。

延伸条件については添加する滑剤によっても変化し、その組み合わせによって3次元表面粗さ $S \Delta a$ 、および突起高さが所定の範囲内に入るならば特に制限されるものではないが、

最大延伸方向の延伸倍率が2.3～7.3倍、好ましくは2.5～6.0倍延伸するのがよい。延伸倍率が前記範囲を外れると表面突起の形成が不十分となる。

また、本発明の熱収縮性フィルムは、フィルムの少なくとも片側の表面固有抵抗値が $1 \times 10^{13} (\Omega \cdot \text{cm})$ 以下であることが必要である。フィルムの表面固有抵抗値が $1 \times 10^{13} (\Omega \cdot \text{cm})$ を超えるとフィルムが帯電しやすく、静電気の発生、蓄積を生じやすく、静電気障害による種々のトラブルを引き起こすので好ましくない。例えばチュービング工程あるいはラベルの装着工程等においてロールへの巻きつき、人体への電気ショック、取り扱い性の困難のような工程作業効率の低下や印刷工程においてはインクの泳ぎ、静電気による口開き不良、フィルム表面の汚れなどの商品価値の低下をもたらす原因となる。フィルムの表面固有抵抗値は、 $1 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{cm})$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{cm})$ 以下であることがさらに好ましい。

本発明において、該表面固有抵抗値を所定の範囲内に制御するためには、

- (1) 前記したポリエステル組成物に帯電防止剤を配合してフィルムを製造する；
- (2) フィルムの製造工程においてフィルムの表面に帯電防止剤を塗布する；
- (3) 前記した方法で製造したフィルムの表面に帯電防止剤を塗布すること等により達成することができる。

該帯電防止剤については何ら制限はなく、ノニオン性、アニオン性、カチオン性および両性のいずれの帯電防止剤を用いてもよいし、これらを併用してもよい。また、低分子量タイプであっても高分子量タイプであってもかまわない。前記した(1)の方法で実施するときは帯電防止剤の耐熱性が必要となるのでノニオン性やアニオン性の帯電防止剤を用いるのがよい。前記した(2)や(3)の方法で実施するときの帯電防止剤は少量の塗布で効果が発現するイオン性の帯電防止剤を用いるのがよい。前記した(2)や(3)の方法で実施するとき帯電防止剤単独で塗布してもよいし、溶剤あるいは水で希釈あるいは溶解して塗布してもよ

い。均一な塗膜ができる点より溶剤あるいは水で希釈あるいは溶解して塗布する方法が好ましい。該方法で塗布するときの溶剤としては出来るだけ低沸点の有機溶剤を用いるのがよい。低級アルコールを用いるのが好ましい実施様態である。

5 なお、本発明の熱可塑性樹脂フィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性フィルムとしては、10～200 μ mが好ましく、20～100 μ mがさらに好ましい。

(実施例)

10 以下、以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、これらの実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

(1) 熱収縮率

15 フィルムを走行方向およびその直交方向に沿うように10cm×10cmの正方形に裁断し、85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である。

熱収縮率(%) = 100 × (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) ÷ (収縮前の長さ)

20 最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。

(2) フィルム表面の窒素原子含有量

X線光電子分光法測定装置(E S C A測定装置)によりフィルム表面の全元素量に対する窒素元素量の比率を定量して求めた。

(3) フィルム表面の濡れ張力

25 J I S K 6 7 6 8の方法にてフィルム表面の濡れ張力を測定した。

(4) インク密着性

大日精化工業(株)製インク「ダイエコロSRF 915紅」と「SRF希釈溶剤No. 2」を100:10の重量比で混合後、マイヤーバー#5を使用してフィルム上に塗布後、ただちにドライヤーの室温風にて15秒間乾燥した。該サン

プルにセロハンテープを貼りつけた後に該テープを剥離して剥離後のインクピンホールの発生状況を以下に従い評価した。

○：インクピンホールの発生なし

△：インクピンホール発生するが全て1mm未満のサイズ

5 ×：インクピンホールが発生して1mm以上のサイズのものあり

(5) インクのアルカリ脱離性

(4)の方法にてフィルム表面にインクを塗布後、該サンプルを2cm×2cmのサイズに裁断し、温度を85℃±2℃の範囲内に制御した1.5%NaOH水溶液中に20分間浸漬後取りだして直ちに25℃±2℃の範囲内に20秒間浸漬して取りだし、インク層の脱離状態を目視で判定した。

○：インク層が全て脱離

△：インク層が部分的に脱離、または取りだし後に綿棒でインク層をこすると容易に剥離可能

15 ×：インク層が脱離せず、かつ取りだし後に綿棒でインク層をこすっても剥離不可能

(6) ラベルカット後の開口性

熱収縮性フィルムをスリットし、続いて、センターシールマシンを用いて1,3-ジオキソランで溶剤接着してチューブを作り、二つ折り状態で巻き取った。裁断機で連続的に裁断して(裁断ラベル数200)、熱収縮性フィルムラベルを

20 作成後、手で全数開口して裁断部の開口性を判定した。

○：裁断部が抵抗なく開口できる

△：裁断部が軽い抵抗ある場合あるが開口可能である

×：裁断部が開口不可能な部分あり

(7) 表面処理のフィルム面積当りエネルギー換算値

25 表面処理のフィルム面積当りエネルギー換算値 (KW/m²・min)

=高周波電源装置電流値 (A) ×電圧 (V) ÷電極幅 (m) ÷フィルム走行速度 (m/min)

として求めた。

(8) 85℃の1.5%NaOH水溶液浸漬後の窒素原子含有量低下率

試料フィルムを主収縮方向およびその直交方向に沿うように15 cm×10 cmのながい方形に裁断し、85℃±0.5℃の1.5%NaOH水溶液中に、無荷重状態で15分間浸漬後取りだし、表面を蒸留水で洗浄した。該フィルムを

(2)の方法にしたがって表面窒素原子含有量を測定し、

5 窒素原子の含有量低下率 (%)

$$= 100 \times (\text{処理前の窒素原子含有量} - \text{処理後の窒素原子含有量}) \div (\text{処理前の窒素原子含有量})$$

として求めた。

(9) ヒートシール性

10 ヒートシーラーにて、シールバーの表面温度が評価温度±0.5℃の範囲内で、圧力40 N/cm²、時間300秒にてフィルム面同士をヒートシール後、15 mm巾のサンプルを切り出し、引張試験機にて剥離強度を測定した。

(10) 3次元表面粗さ S_{Δa}

15 フィルム表面を触針式3次元粗さ計 (SE-3AK、株式会社小坂製作所製) を用いて、針の半径2 μm、荷重30 mgの条件下に、フィルムの長手方向にカットオフ値0.25 mmで、測定長1 mmにわたって測定し、2 μmピッチで500点に分割し、各点の高さを3次元粗さ解析装置 (SPA-11) に取りこませた。これと同様の操作をフィルムの幅方向について2 μm間隔で連続的に150回、即ちフィルムの幅方向0.3 mmにわたって行い、解析装置にデータを取り込ませた。次に、解析装置を用いて、S_{Δa}を求めた。S_{Δa}は3次元平均傾斜勾配で、以下のように定義する。表面形状の(平均面基準による)の各切断面により切断して求まるパーティクルの面積と個数の平均円半径rの変化をΔrとしてΔZ/Δrを各レベルの切断平面で求め、各値を平均して3次元平均傾斜勾配とする。

25 (11) フィルム表面の突起数

フィルム表面に真空下でアルミ蒸着を施し、二光束干渉顕微鏡に波長0.54 μmのフィルターを装着して観察される突起の周りに出来た7重リング以上(突起高さ1.89 μm以上に相当)のリング数1.3 mm²にわたって計測し、単位面積当りの個数として求めた。

(12) フィルムの走行性、耐削れ性

フィルムを細幅にスリットしたテープ状とし、これを金属製ガイドロールにこすり付けて高速でかつ長時間走行させ、このガイドロール擦過後のテープ張力の大小およびガイドロールの表面に発生する白粉量の多少を、それぞれ以下に示すように5段階評価し、ランク付けした。

(i) 走行性

- 1級：張力大（擦り傷多い）
- 2級：張力やや大（擦り傷がかなり多い）
- 3級：張力中（擦り傷ややあり）
- 4級：張力やや小（擦り傷ほとんどなし）
- 5級：張力小（擦り傷発生なし）

(ii) 耐削れ性

- 1級：白粉の発生非常に多い
- 2級：白粉の発生多い
- 3級：白粉の発生ややあり
- 4級：白粉の発生ほぼなし
- 5級：白粉の発生なし

[合成例1]（ポリエステルの合成）

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレープに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート（DMT）100モル%と、グリコール成分として、エチレングリコール（EG）72モル%とネオペンチルグリコール（NPG）30モル%を、グリコールがモル比でメチルエステルの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル（酸成分に対して）と、重縮合触媒として三酸化アンチモン0.025モル（酸成分に対して）添加し、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、280℃で26.7Paの減圧条件の下で重縮合反応を行い、固有粘度0.73dl/gのポリエステルAを得た。

[合成例2および合成例3]

合成例 1 と同様な方法により、表 1 に示すポリエステル原料チップ B および C を得た。なお、表中、BD は、1, 4-ブタンジオールである。それぞれのポリエステルの固有粘度は、チップ B が 0.72 dl/g 、チップ C が 1.20 dl/g であった。

5 なお、無機滑剤を添加する場合は、全てポリエステル B 中に使用する無機滑剤を 0.7 重量% 添加したマスターバッチを作成して必要量使用した。該滑剤の添加方法は、あらかじめエチレングリコール中に該滑剤を分散し、上記方法にて重合する方法を採った

10 また、ポリエステル組成物に帯電防止剤を添加する場合は、全てポリエステル B 中に使用する帯電防止剤を 1.25 重量% 添加したマスターバッチを作成して必要量使用した。

(実施例 1)

15 上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 1 に示したように、チップ A を 53 重量%、チップ B を 37 重量%、チップ C を 10 重量% を、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、 280°C で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ $180 \mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。

20 上記未延伸フィルムを 100°C で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80°C で 4.0 倍延伸し、続いて 80°C で 10 秒間熱処理を行って、厚さ $45 \mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表 2 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このとき、高周波電源装置は春日電機社製装置を使用し、発振周波数は $45 \text{ KHz} \pm 3 \text{ KHz}$ 、処理電極はアルミニウム製のバー型電極、処理電極とフィルム間のギャップは 0.5 mm 、処理ロールは表面材質がシリコンゴム製のものを使用し、処理
25 ロール表面温度は 40°C とし、窒素雰囲気下での窒素濃度の指標として、空気を窒素置換した雰囲気中の酸素濃度の値は 700 ppm であった。得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

(比較例 1)

実施例 1 で、製膜後に窒素雰囲気下でのコロナ処理を施さない以外は、実施例 1 と同様の方法で厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

(実施例 2)

5 実施例 1 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気下に置換したコロナ処理装置に導き、表 2 の条件で実施例 1 と同じ窒素雰囲気濃度下でのコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 1 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

(比較例 2)

15 実施例 1 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、空気雰囲気下のコロナ処理装置に導き、表 2 の条件でコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 1 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 2 に示す。

20 (比較例 3)

実施例 1 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、窒素雰囲気下のコロナ処理装置に導き、表 2 の条件でコロナ処理を施した。このときの窒素雰囲気濃度は、雰囲気酸素濃度として 3200 ppm であり、処理設備は実施例 1 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。

25 フィルムの原料処方および物性値を表 1、表 2 に示す。

表1.

	ポリエステル組成(モル%)				フィルム組成(質量%)				
	ジカルボン酸成分	ジオール成分			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
		DMT	ジオール成分						
			EG	NPG					
チップA	100	70	30	—	53	53	53	53	
チップB	100	100	—	—	37	37	37	37	
チップC	100	—	—	100	10	10	10	10	

表2

	コロナ処理条件			熱収縮率 (%)	フィルム表面 窒素原子 含有量 (%)	濡れ張力 (mN/m)	インク 密着性	アルカリ 脱離性	ラベルカット 後の開口性
	雰囲気	雰囲気中 酸素濃度 (ppm)	表面処理エネル ギ-換算値 (KW/m ² ・min)						
実施例1	窒素	700	0.20	49.5	0.4	53.5	○	○	○
実施例2	窒素	700	0.52	48.5	1.0	58.0	○	○	○
比較例1	—	—	—	49.5	0	35.0	×	△	○
比較例2	空気	205000	0.20	49.0	0	58.0	○	○	×
比較例3	窒素	3200	0.20	49.0	0	56.0	○	○	×

(実施例 3)

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 3 に示したように、チップ A を 53 重量%、チップ B を 37 重量%、チップ C を 10 重量%を、押出機直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ 180 μm の未延伸フィルムを得た。

上記未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを 1000m 以上にわたって製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を 2 重に囲い込み 2 層構造として窒素を各々の部分に連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表 2 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このとき、高周波電源装置は春日電機社製装置を使用し、表面処理エネルギー換算値は 0.20 (KW/m²・min)、発振周波数は 45 KHz ± 3 KHz、処理電極はアルミニウム製のバー型電極、処理電極とフィルム間のギャップは 0.5 mm、処理ロールは表面材質がシリコンゴム製のものを使用し、処理ロール表面温度は 40℃、フィルムと囲い込み装置間のギャップは 0.4 mm とし、ギャップの部分は綿製の布 (別珍) で被覆した。得られたフィルムを幅 400 mm、長さ 1000 m の紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。このとき、フィルムを連続的に 1000 m 製造したときの窒素雰囲気中の酸素濃度は 655 ppm ± 102 ppm の範囲内であった。得られたフィルムロールの物性値を表 4 に示す。

(実施例 4)

実施例 3 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表面処理エネルギー換算値は 0.52 (KW/m²・min) で実施例 3 と同じ設備で窒素雰囲気濃度下でのコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 3 と同じも

のを使用した。熱収縮性フィルムロールを得た。このときフィルムを連続的に 1000m 製造したときの窒素雰囲気中の酸素濃度は $128 \text{ ppm} \pm 72 \text{ ppm}$ の範囲内であった。熱収縮性フィルムロールを得た。得られたフィルムロールの物性値を表 4 に示す。

(比較例 4)

実施例 3 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100°C で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80°C で 4.0 倍延伸し、続いて 80°C で 10 秒間熱処理を行って、厚さ $45 \mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、窒素雰囲気下のコロナ処理装置に導き、表面処理エネルギー換算値は $0.05 \text{ (KW/m}^2 \cdot \text{min)}$ の条件でコロナ処理を施した。このときコロナ処理設備は実施例 3 のものを使用し、囲い込みの設備は、フィルムと囲い込み装置間のギャップは 0.8 mm とし、ギャップの部分の被覆はなしとした。このときフィルムを連続的に 1000m 製造したときの窒素雰囲気中の酸素濃度は $2228 \text{ ppm} \pm 395 \text{ ppm}$ の範囲内であった。熱収縮性フィルムロールを得た。得られたフィルムロールの物性値を表 4 に示す。

フィルムの原料処方および物性値を表 3、表 4 に示す。

表 3

	ポリエステル組成(モル%)				フィルム組成(質量%)		
	ジカルボン酸成分	ジオール成分			実施例3	実施例4	比較例4
		EG	NPG	BD			
チップA	DMT	70	30	—	53	53	53
チップB	DMT	100	—	—	37	37	37
チップC	DMT	—	—	100	10	10	10

表4

	フィルム表面窒素原子含有量(%)						濡れ張力(mN/ m)		熱収縮率	インク 密着性	アルカリ 脱離性	開口性
	平均値 (X)	最大値 (Ymax)	最小値 (Ymin)	Ymax-X	Ymin-X		平均値 (W)	最小値 (Zmin)	(%)	不良率 (%)	不良率 (%)	不良率 (%)
実施例3	0.4	0.7	0.2	0.3	0.2		54	53	49.5	0	0	0
実施例4	1.1	1.3	0.8	0.2	0.3		58	56	48.8	0	0	0
比較例4	0.2	0.4	0	0.2	0.2		35	34	49.2	62.5	30.5	0

(実施例 5)

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 5 に示したように、チップ A を 53 重量%、チップ B を 37 重量%、チップ C を 10 重量%を、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ 180 μ m の未延伸フィルムを得た。

上記未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μ m の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を 2 重に囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表 5 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このとき、高周波電源装置は春日電機社装置を使用し、発信周波数は 45 KHz \pm 3 KHz、処理電極はアルミニウム製のバー型電極、処理電極とフィルム間のギャップは 0.4 mm、処理ロールは表面材質がシリコンゴム製のものを使用し、処理雰囲気温度と処理ロール表面温度は共に 40℃とし、処理時のフィルム表面温度も 40℃であった。フィルムと囲い込み装置間のギャップは 0.3 mm とし、ギャップの部分は綿製の布（別珍）で被覆した。このフィルムを製造したときの窒素雰囲気中の酸素濃度は 270 ppm であった。得られたフィルムの物性値を表 6 に示す。

(実施例 6)

実施例 5 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μ m の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表 5 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 5 と同じものを使用し、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 6 に示す。

(実施例 7)

実施例 5 と同じ方法にて未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 10
0℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続い
て 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フ
ィルムを製膜した。続いて該フィルムを、窒素雰囲気下のコロナ処理装置に導き、
5 表面処理エネルギー換算値は 0.15 (kW/m²/min) の条件でコロナ処
理を施した。このときコロナ処理設備は実施例 5 のものを使用し、囲い込みの設
備は、フィルムと囲い込み装置間のギャップは 0.8 mm とし、ギャップの部分
の被覆はなしとした。このときの窒素雰囲気中の酸素濃度は 2100 ppm であ
った。得られたフィルムの物性値を表 6 に示す。

10 (比較例 5)

実施例 5 で、製膜後に窒素雰囲気下でのコロナ処理を施さない以外は、実施例
5 と同様の方法で厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得ら
れたフィルムの物性値を表 6 に示す。

(比較例 6)

15 実施例 5 で、製膜後のコロナ処理条件を窒素雰囲気下とし、処理雰囲気温度と
処理ロール表面温度を共に 55℃とし、表面エネルギー換算値を 0.01 (kW
/m²/min) とした以外は実施例 5 と同様の方法で厚さ 45 μm の熱収縮性
ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 6 に示す。

フィルムの原料処方および物性値を表 5、表 6 に示す。

表5

	ポリエステル組成(モル%)				フィルム組成(質量%)				
	ジカルボン酸成分	ジオール成分			実施例5	実施例6	実施例7	比較例5	比較例6
		EG	NPG	BD					
チップA	DMT 100	70	30	—	53	53	53	53	53
チップB	100	100	—	—	37	37	37	37	37
チップC	100	—	—	100	10	10	10	10	10

表6

滑剤	滑剤種類	実施例5	実施例6	実施例7	比較例5	比較例6
		凝集体シカ	球状シカ	球状シカ	シカ	球状シカ
処理 条件	平均粒子径(μm)	1.8	1.65	5.8	0.007	1.65
	添加量(質量%)	0.063	0.07	0.08	1.00	0.07
	雰囲気	窒素	窒素	窒素	—	窒素
	雰囲気中酸素濃度(ppm)	270	150	2500	—	20500
	表面処理エネルギー-換算値 ($\text{kW}/\text{m}^2/\text{min}$)	0.30	0.50	0.15	—	0.01
	フィルム表面温度($^{\circ}\text{C}$)	40	40	55	—	57
	囲い込み装置～フィルム間 ギャップ被覆	有り	有り	無し	—	無し
物性	熱収縮率(%)	47.0	46.5	47.0	46.5	46.5
	フィルム表面 窒素原子含有量(%)	0.7	1.1	0.2	0	0
	85 $^{\circ}\text{C}$ 1.5%NaOH水溶液中浸漬後 窒素原子含有量低下率(%)	60	77	33	—	—
	濡れ張力(mN/m)	54.0	58.0	44.0	35.0	48.0
	ヒートシール強度(N/15mm) 75 $^{\circ}\text{C}$	4.7	0.2	5.0	0.7	6.8
	85 $^{\circ}\text{C}$	7.2	1.7	7.5	6.3	8.9
	インク密着性	○	○	△	△	○
	アルカリ脱離性	○	○	△	△	○
	ラベル開口性	○	○	○	○	×
	S Δa (μm)	0.015	0.025	0.035	0.006	0.025
	突起数1.89 μm 以上	なし	なし	7	なし	なし
	走行性	4	5	5	2	5
	耐削れ性	5	4	1	5	4

(実施例 8)

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 7 に示したように、チップ A を 52 重量%、チップ B を 38 重量%、チップ C を 10 重量%を、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ 180 μm の未延伸フィルムを得た。このとき、帯電防止剤として、直鎖アルキルスルホン酸ソーダ（日本鉱業株式会社製アトレー AS-1000）を表 8 に示す量添加した。

上記未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を 2 重に囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表 8 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このとき、高周波電源装置は春日電機社装置を使用し、発信周波数は 45 KHz ± 3 KHz、処理電極はアルミニウム製のバー型電極、処理電極とフィルム間のギャップは 0.5 mm、処理ロールは表面材質がシリコンゴム製のものを使用し、処理雰囲気温度と処理ロール表面温度は共に 40℃とし、処理時のフィルム表面温度も 40℃であった。フィルムと囲い込み装置間のギャップは 0.3 mm とし、ギャップの部分は綿製の布（別珍）で被覆した。このフィルムを製造したときの窒素雰囲気中の酸素濃度は 250 ppm であった。得られたフィルムの物性値を表 8 に示す。

(実施例 9)

実施例 8 と同様の方法にて未延伸フィルムを得た。このとき、滑剤と帯電防止剤を表 8 に示す量添加した。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気中に置換したコロナ処理装置に導き、表 8 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 8 と同じものを使用し、熱収縮性

ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 8 に示す。

(実施例 10)

実施例 8 と同様の方法にて未延伸フィルムを得た。このとき、滑剤を表 8 に示す量添加した。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、処理電極および処理部分を囲い込み窒素を連続的に供給して窒素雰囲気下に置換したコロナ処理装置に導き、表 2 の条件で窒素雰囲気下でのコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 8 と同じものを使用し、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。さらに、得られたフィルムに表 8 のコート剤種類・コート量で前記処理面と反対面に帯電防止剤をコートした。得られたフィルムの物性値を表 8 に示す。

(実施例 11)

実施例 8 で、帯電防止剤を添加しないこと以外は、実施例 8 と同様の方法で厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 8 に示す。

(比較例 7)

実施例 8 で、製膜後のコロナ処理を行わない以外は実施例 8 と同様の方法で厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 8 に示す。

(比較例 8)

実施例 8 と同様の方法にて未延伸フィルムを得た。このとき、滑剤を表 8 に示す量添加して帯電防止剤は添加しなかった。この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 80℃で 4.0 倍延伸し、続いて 80℃で 10 秒間熱処理を行って、厚さ 45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製膜した。続いて該フィルムを、空気雰囲気下のコロナ処理装置に導き、表 2 の条件でコロナ処理を施した。このときの処理設備は実施例 8 と同じものを使用した。熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表 8 に示す。

フィルムの原料処方および物性値を表 7、表 8 に示す。

表7

	ポリエステル組成(モル%)				フィルム組成(質量%)					
	ジカルボン酸成分	ジオール成分			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8
		EG	NPG	BD						
チップA	DMT 100	70	30	—	52	52	52	52	52	52
チップB	100	100	—	—	38	38	38	38	38	38
チップC	100	—	—	100	10	10	10	10	10	10

表8

滑剤	滑剤種類 平均粒子径(μm) 添加量(質量%)	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8
		凝集体シカ 1.8 0.063	球状シカ 1.65 0.07	凝集体シカ 1.8 0.063	凝集体シカ 1.8 0.063	シカ 0.007 1.00	球状シカ 1.65 0.07
帯電防止剤	帯電防止剤種類	AS-1000	AS-1000	パラフィン スルホン酸ナトリウム	なし	AS-1000	なし
	添加方法	練り込み	練り込み	製膜後コート		練り込み	
処理条件	添加量	0.475%	0.475%	0.005g/m ²	窒素	0.475%	空気
	雰囲気	窒素	窒素	窒素		—	
	雰囲気中酸素濃度(ppm)	250	150	250	250	—	20500
	表面処理エネルギー-換算値 (kW/m ² /min)	0.30	0.50	0.30	0.30	—	0.01
	フィルム表面温度(°C)	40	40	40	40	—	57
	困い込み装置~フィルム間 ギャップ被覆	有り	有り	有り	有り	—	無し
	熱収縮率(%)	47.1	46.4	47.1	47.0	46.5	46.5
	フィルム表面 窒素原子含有量(%)	0.7	1.1	0.7	0.7	0	0
	濡れ張力(mN/m)	54.0	58.0	54.2	54.1	35.0	48.0
	ヒートシール強度(N/15mm) 75°C 85°C	4.7 7.2	0.2 1.7	4.5 7.1	4.7 7.2	0.7 6.3	6.8 8.9
物性	インク密着性	○	○	○	○	△	○
	アルカリ脱離性	○	○	○	○	△	○
	ラベル開口性	6	6	6	5	6	1
	SΔa(μm)	0.015	0.025	0.015	0.015	0.006	0.025
	突起数1.89 μm 以上	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	走行性	4	5	4	4	2	5
	耐削れ性	5	4	5	5	5	4
	表面固有抵抗値($\Omega\cdot\text{cm}$)	7.5×10^9	7.7×10^9	1.2×10^{10}	10^{15} 以上	5	10^{15} 以上

産業上の利用の可能性

本発明の熱収縮性フィルムは、様々なタイプのインクに対するインク密着性に優れ、かつアルカリ水溶液で脱離するタイプのインクに対して優れた脱離性を有し、かつフィルムをラベル状とする際のラベルカット後の開口性に優れ、工業生産上において非常に有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. フィルムを10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が20%以上である熱収縮性樹脂フィルムであって、フィルム表面の窒素原子含有量が0.1%以上3.0%以下かつ、フィルム表面の濡れ張力が36mN/m以上であることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルム。

2. 熱収縮性樹脂フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性フィルムは、10cm×10cmの正形状に切り出した試料を85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が20%以上であり、フィルムの少なくとも片面表面の窒素原子含有量が0.1%以上3.0%以下、濡れ張力が36mN/m以上であり、フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、切り出された各試料の平均窒素原子含有量を算出したときに、全ての試料の窒素原子含有量が上記平均窒素含有量±0.8%以内の範囲であることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムロール。

3. 請求項1記載の熱収縮性樹脂フィルムが、ポリエステル系樹脂フィルムまたはポリスチレン系樹脂フィルムからなることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルム。

4. 請求項2記載の熱収縮性フィルムロールが、ポリエステル系樹脂フィルムまたはポリスチレン系樹脂フィルムからなることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムあるいは熱収縮性フィルムロール。

5. 請求項2記載の熱収縮性フィルムロールの製造方法であって、熱収縮性フィルムの少なくとも片面の表面を窒素雰囲気下でコロナ処理またはプラズマ処理した熱収縮性フィルムを巻き取ってなることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムロールの製造方法。

6. 請求項5記載の熱収縮性樹脂フィルムロールの製造方法であって、コロナ

処理またはプラズマ処理を行う窒素雰囲気中の酸素濃度が1500ppm以下かつ酸素濃度の変動幅が、フィルム全長にわたって平均酸素濃度 ± 200 ppmの範囲内であることを特徴とする熱収縮性フィルムロールの製造方法。

5 7. 請求項2記載の熱収縮性樹脂フィルムロールであって、幅が200mm以上、長さが300m以上であることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムロール。

8. 請求項1記載の熱収縮フィルムであって、85℃の1.5%NaOH水溶液中に15分間浸漬後の窒素原子含有量の低下率が50%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

10 9. 請求項1記載の熱収縮性樹脂フィルムであって、フィルムの同一面同士を75℃でヒートシール後の剥離強度がフィルムの両面ともに5N/15mm巾以下であることを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムロール。

15 10. 請求項1記載の熱収縮性樹脂フィルムであって、窒素原子を含有する表面の濡れ張力が45mN/m以上であり、かつ少なくとも片面の3次元表面粗さ $S_{\Delta a}$ （3次元平均傾斜勾配）が0.01以上0.04以下で、実質的に表面の突起高さが1.89 μ m以上の突起がないことを特徴とする熱収縮性樹脂フィルムロール。

11. 請求項1記載の熱収縮性樹脂フィルムであって、フィルムの少なくとも片側表面の表面固有抵抗値が 1×10^{13} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PO JP02/13577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08J7/00, B29C61/02//C08L101:00, C08L67:00,
C08L25:04, B29K67:00, B29K25:00, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08J7/00, B29C61/02, C08L101/00, C08L67/00,
C08L25/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-96616 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; page 4, Par. No. [0017] (Family: none)	1-11
Y	JP 2001-58377 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 06 March, 2001 (06.03.01), Claims; page 6, Par. No. [0052] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2003 (02.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-295051 A (Wolff Walsrode AG.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims; pages 5 to 6, Par. No. [0028]; page 6, Par. No. [0037]; page 8, table 1 & US 2002/0012756 A1 Page 3, Par. No. [0030]; page 4, Par. No. [0039]; pages 5 to 6, table 1 & EP 1132195 A2 & BR 200100938 A & CA 2339673 A1 & DE 10011276 A1 & NO 200101154 A	1-11
Y	WO 94/04601 A1 (C.R. BARD, INC.), 03 March, 1994 (03.03.94), Claims; pages 11 to 13; examples 3, 4 & JP 8-502767 A Pages 13 to 14; examples 3, 4 & EP 656918 A1	1-11
Y	JP 60-240434 A (Toray Industries, Inc.), 29 November, 1985 (29.11.85), Claims; page 3, upper left column, line 15 to upper right column, line 4; page 5, upper left column; examples 2 to 7; page 6, table 1 (Family: none)	1-11
Y	EP 127149 A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 05 December, 1984 (05.12.84), Claims; page 6, lines 2 to last line; page 8, lines 13 to 24; page 14, lines 17 to 23 & JP 59-221336 A Page 2, upper left column, line 15 to upper right column, line 11; page 2, upper right column, line 20 to lower left column, line 8; page 2, lower right column, lines 7 to 11 & DE 3481041 G	1-11
Y	JP 4-8736 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 13 January, 1992 (13.01.92), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2001-233971 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2000-195765 A (Toray Industries, Inc.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 60-203653 A (Toray Industries, Inc.), 15 October, 1985 (15.10.85), Claims; page 4, example 1 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 5/18 C08J 7/00 B29C61/02 // C08L101:00
C08L67:00 C08L25:04 B29K67:00 B29K25:00 B29L7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 5/18 C08J 7/00 B29C61/02 C08L101/00
C08L67/00 C08L25/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-96616 A (三菱樹脂株式会社) 2001. 04. 10, 特許請求の範囲, 第4頁【0017】 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2001-58377 A (三菱樹脂株式会社) 2001. 03. 06, 特許請求の範囲, 第6頁【0052】 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 03

国際調査報告の発送日

05.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹



4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-295051 A (ヴォルフ・ヴァルスロデ・アクチ エンゲゼルシャフト) 2001. 10. 26, 特許請求の範囲, 第 5-6頁【0028】, 第6頁【0037】, 第8頁表1&US 2002/0012756 A1, 第3頁【0030】, 第4頁 【0039】, 第5-6頁表1&EP 1132195 A2&BR 200100938 A&CA 2339673 A1&DE 10 011276 A1&NO 200101154 A	1-11
Y	WO 94/04601 A1 (C. R. BARD, INC.) 19. 94. 03. 03, 特許請求の範囲, 第11-13頁実施例3, 4 &JP 8-502767 A, 第13-14頁実施例3, 4&EP 656918 A1	1-11
Y	JP 60-240434 A (東レ株式会社) 1985. 11. 2 9, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第15行-同右上欄第4行, 第 5頁左上欄実施例2-7, 第6頁第1表 (ファミリーなし)	1-11
Y	EP 127149 A2 (IDEMITSU PETROCHEM ICAL COMPANY LIMITED) 1984. 12. 0 5, 特許請求の範囲, 第6頁第2-末行, 第8頁第13-24行, 第14頁第17-23行&JP 59-221336 A, 第2頁左 上欄第15行-同右上欄第11行, 第2頁右上欄第20行-同左下 欄第8行, 第2頁右下欄第7-11行&DE 3481041 G	1-11
Y	JP 4-8736 A (大倉工業株式会社) 1992. 01. 1 3, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-233971 A (東洋紡績株式会社) 2001. 08. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-195765 A (東レ株式会社) 2000. 0 7. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 60-203653 A (東レ株式会社) 1985. 10. 1 5, 特許請求の範囲, 第4頁実施例1 (ファミリーなし)	1-11